

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 5 2 6 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 5 2 6 0]

出 願 人 本 州 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 6 6 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 MAC-11015

【提出日】 平成15年 1月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 39/15

【発明の名称】 4, 4' - ビフェノールの製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市小雑賀二丁目 5 番 1 1 5 号 本州化学工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 河原 巳紀夫

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市小雑賀二丁目 5 番 1 1 5 号 本州化学工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 北浦 豊和

【特許出願人】

【識別番号】 000243272

【氏名又は名称】 本州化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9719181

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 4, 4' -ビフェノールの製造方法****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

直列に配設した 2 段以上の多段の反応槽を用いると共に、フェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノール（但し、これらのモノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノールからなるアルキルフェノールにおけるアルキル基の炭素原子数はそれぞれ独立に 1～4 の範囲である。）から選ばれる少なくとも 1 種を、原料である 3, 3', 5, 5' -テトラ-*t*-ブチル-4, 4' -ビフェノール 1 モル部に対して、少なくとも 0.5 モル部を、各反応槽に添加溶媒として供給しつつ、3, 3', 5, 5' -テトラ-*t*-ブチル-4, 4' -ビフェノールを反応溶媒中、酸触媒の存在下に脱ブチル化反応を連続的に行って、4, 4' -ビフェノールを製造する方法において、後段の反応槽への添加溶媒が前段の反応槽への添加溶媒よりも平均アルキル基数のより小さいものであることを特徴とする 4, 4' -ビフェノールの製造方法。

【請求項 2】

アルキルフェノールがモノブチルフェノール、ジブチルフェノール及びトリブチルフェノールから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の 4, 4' -ビフェノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、4, 4' -ビフェノールの製造方法に関し、詳しくは、直列に配設した 2 段以上の多段の反応槽を用いて、3, 3', 5, 5' -テトラ-*t*-ブチル-4, 4' -ビフェノールを比較的穏和な反応条件下に連続的に脱ブチル化して、効率、収率共によく、4, 4' -ビフェノールを製造する方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

4, 4'-ビフェノール（以下、BPという。）は、3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ビフェノール（以下、TBBPという。）の脱ブチル化反応によって得ることができるもので、液晶ポリマーやスーパーエンジニアリングプラスチック等の原料として利用されている。

【0003】

従来、TBBPの脱ブチル化反応によって、BPを製造する方法として、回分反応による製造方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。TBBPの酸触媒存在下での脱ブチル化反応は逐次的に進行し、トリ-*t*-ブチルビフェノール、ジ-*t*-ブチルビフェノール、モノ-*t*-ブチルビフェノール及び4, 4'-ビフェノールがこの順序で逐次、生成するが、*t*-ブチル基の数が少なくなるほど、脱ブチル化の反応速度が遅くなる。特に、モノ-*t*-ブチルビフェノールを高収率で脱ブチル化するためには、反応温度を250℃以上の高温にするか、又は反応時間を長くする等、反応条件を過酷にする必要がある。更に、最終的に生成するBPは反応溶媒に対する溶解度が大幅に小さくなるので、反応溶媒への生成物の析出を抑制するために、反応溶媒を大量に用いる等の対策も必要とされる。

【0004】

一方、一般に、化学品を工業的に多量に製造するには、回分法よりも連続法によることが経済的に有利であり、そこで、直列に配設した多段の反応槽を用いて、反応溶媒中でTBBPを脱ブチル化して、BPを連続的に製造する方法が既に提案されている（例えば、特許文献2参照）。このように、直列に配設した多段の反応槽を用いるTBBPの連続的脱ブチル化反応に際しても、上記逐次反応に伴う問題点の解決が必要である。そこで、上記方法においては、反応溶媒として、ジエチルベンゼン等の置換芳香族炭化水素を用いると共に、酸触媒を各段の反応槽に分割添加することによって、上述した逐次反応に伴う問題点の解決を図ろうとしている。

【0005】

しかし、上記方法によれば、上述したように、各段の反応槽への触媒の分割添加を必要として、反応操作が煩雑であり、更に、用いる触媒に起因して、反応生

成物中に着色性の不純物が混入するので、反応終了後、得られた反応混合物をアルコール系混合溶剤による洗浄等の精製工程を必要とする。そのうえ、上記方法においては、原料として、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールからの酸化カップリング反応の反応混合物であるブチルフェノール類を含む粗製（未精製）TBBPを用いる場合には、反応溶媒がブチルフェノール類とジエチルベンゼン等のような置換芳香族炭化水素との混合物となり、それに伴い、反応後の溶剤の分別回収も煩雑となる。

【0006】

【特許文献1】特開昭63-301837号公報

【特許文献2】特開平5-331087号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、直列に配設した多段の反応槽を用いるTBBPの連続脱ブチル化反応における上述した問題を解決して、比較的穏和な反応条件下に4, 4'-ビフェノールを収率、効率共によく連続的に製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、直列に配設した2段以上の多段の反応槽を用いると共に、フェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノール（但し、これらのモノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノールからなるアルキルフェノールにおけるアルキル基の炭素原子数はそれぞれ独立に1～4の範囲である。）から選ばれる少なくとも1種を、原料である3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ビフェノール1モル部に対して、少なくとも0.5モル部を、各反応層に添加溶媒として供給しつつ、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ビフェノールを反応溶媒中、酸触媒の存在下に脱ブチル化反応を連続的に行って、4, 4'-ビフェノールを製造する方法において、後段の反応槽への添加溶媒が前段の反応槽への添加溶媒よりも平均アルキル基数のより小さいものであることを特徴とす

る 4, 4' - ビフェノールの製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明において、「後段の反応槽」と「前段の反応槽」とは隣接しており、従って、後段の反応槽は前段の反応槽の直後の反応槽を意味する。また、「添加溶媒」とは、フェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノール（但し、これらのモノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノールからなるアルキルフェノールにおけるアルキル基の炭素原子数はそれぞれ独立に 1～4 の範囲である。）から選ばれる少なくとも 1 種であって、各反応層に添加する溶媒をいう。但し、第 1 の反応槽に供給する原料 T B B P 溶液が上記添加溶媒に含まれる溶媒、即ち、フェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノール（但し、これらのモノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノールからなるアルキルフェノールにおけるアルキル基の炭素原子数はそれぞれ独立に 1～4 の範囲である。）から選ばれる少なくとも 1 種を有する場合には、その溶媒は第 1 の反応槽への添加溶媒に含めることとする。第 2 の反応槽及びそれ以降の反応槽への添加溶媒は、より前段の反応槽からの反応混合物に含まれる溶媒とは別に、その第 2 の反応槽及びそれ以降の反応槽に添加する上記溶媒をいう。他方、「反応溶媒」とは、その反応層が有するすべての溶媒をいい、従って、第 1 の反応槽においては、反応溶媒は添加溶媒と同じである場合もあり、相違する場合もあるが、第 2 の反応槽及びそれ以降の反応槽においては、添加溶媒とは相違する。

【0010】

また、本発明において、添加溶媒の「平均アルキル基数」とは、上記定義した添加溶媒について、フェノールとアルキルフェノールの総モル数に対する置換アルキル基の総モル数の割合で示される平均値である。具体的には、例えば、フェノールは平均アルキル基数 0 であり、モノブチルフェノールは 1、ジブチルフェノールは 2、トリブチルフェノールは 3 である。従って、フェノール 1 モル部とモノブチルフェノール 1 モル部との混合溶媒は、平均アルキル基数 0.5 であり

、モノブチルフェノール 1 モル部とジブチルフェノール 1 モル部との混合溶媒は、平均アルキル基数 1.5 である。

【0011】

本発明によれば、TBBP の脱ブチル化反応は、直列に配設した 2 段以上の多段の反応槽を用いると共に、各反応層に上記添加溶媒を供給しつつ、酸触媒の存在下に反応溶媒中で連続的に行われる。ここに、上記 2 段以上の反応槽は、独立した反応槽が相互に直列に配設されていてもよく、また、単一の反応容器の内部を複数の反応区域に直列に区分して、これら反応区域によってそれぞれの反応槽が形成されていてもよい。

【0012】

本発明によれば、原料 TBBP は、触媒と共に第 1 の反応槽に供給される。原料 TBBP は、第 1 の反応槽に連続的に一定の割合で供給できる性状であれば、どのような性状であってもよいが、通常、適宜の有機溶媒に溶解した原料溶液として、第 1 の反応槽に連続的に一定の割合で供給される。このような原料溶液に含まれる有機溶媒、特に、原料溶液を調製するために用いる有機溶媒は、本発明における脱ブチル化反応を阻害しないものであれば、特に制限はなく、例えば、フェノールやアルキルフェノール等が用いられ、特に好ましくは、ブチルフェノールが用いられる。しかし、芳香族炭化水素も、必要に応じて、用いられる。

【0013】

従って、本発明においては、そのような原料溶液としては、例えば、精製 TBBP をブチルフェノールや、ブチルフェノールとフェノールとの混合溶媒に溶解した溶液（以下、精製 TBBP 溶液という。）や、フェノールとイソブチレンをアルミニウムフェノキサイドの存在下に反応させて、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノールを生成せしめ、これを単離することなく、得られた反応混合物をそのままアルカリ触媒の存在下に反応させ、TBBP を生成させてなる、溶媒を含有したままの反応生成物（以下、「粗製 TBBP 溶液」という。）等が用いられる。

【0014】

上記精製 TBBP 溶液を得るための有機溶媒である上記ブチルフェノールとしては、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール等のモノ-*t*-ブ

チルフェノールや、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール等のジ-tert-ブチルフェノール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール等のトリ-tert-ブチルフェノール等が好ましく用いられる。これらのモノ、ジ又はトリブチルフェノールは、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。前述したように、精製TBBP溶液を得るための有機溶媒であるこれらのモノ、ジ又はトリブチルフェノールは、本発明においては、第1段の反応層への添加溶媒に含めることとする。しかし、本発明によれば、精製TBBP溶液を得るための有機溶媒であるこれらのブチルフェノールとは別に、第1段の反応層に添加溶媒を供給してもよい。

【0015】

このように、原料溶液として、精製TBBP溶液を用いる場合、第1段への添加溶媒の量は、特に制限はないが、通常、20～200重量%の範囲、好ましくは、70～100重量%の範囲である。

【0016】

他方、前記粗製TBBP溶液は、上述したように、それ自体で溶媒を含有している。即ち、粗製TBBP溶液は、反応によって生成したTBBPと共に、例えば、フェノール約1重量%、o-tert-ブチルフェノール約5重量%、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール約15重量%、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール約15重量%等を溶媒として当初から含有している。このように、粗製TBBP溶液が当初から含有しているこれらのフェノールやモノ、ジ又はトリアルキルフェノールも、本発明においては、添加溶媒に含めることとする。そこで、本発明において、原料TBBPの溶液として、粗製TBBP溶液を用いる場合には、第1の反応槽への原料溶液の供給に際して、通常、新たに添加溶媒を供給しなくともよいが、しかし、必要に応じて、新たに添加溶媒を供給してもよい。

【0017】

本発明において、添加溶媒としては、前述したように、フェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノール（但し、これらのモノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノールからなるアルキルフェノールにおけるアルキル基の炭素原子数はそれぞれ独

立に 1～4 の範囲である。) から選ばれる少なくとも 1 種が用いられる。ここに、本発明によれば、上記アルキルフェノールの好ましい具体例として、例えば、*p*-*t*-ブチルフェノール等の *t*-ブチルフェノール、クレゾール類のようなメチルフェノール、キシレノール類のようなジメチルフェノール、モノ及びジエチルフェノール、モノ及びジプロピルフェノール、モノ、ジ及びトリブチルフェノール等を挙げることができる。しかし、本発明によれば、アルキルフェノールとして、特に、モノブチルフェノール、ジブチルフェノール及びトリブチルフェノールから選ばれる少なくとも 1 種が好ましく用いられ、なかでも、モノブチルフェノール、特に、モノ-*t*-ブチルフェノールが好ましく用いられる。

【0018】

本発明においては、直列に配設した 2 段以上の多段の反応槽を用いると共に、各反応層に添加溶媒を供給しつつ、TBBP の脱ブチル化反応を反応溶媒中で連続的に行うに際して、上記 2 段以上の多段の反応槽の前段から後段に至るに従い、上記添加溶媒として、その平均アルキル基数のより小さいものが用いられる。即ち、本発明によれば、後段の反応槽への添加溶媒としては、前段の反応槽への添加溶媒よりも平均アルキル基数のより小さいものが用いられる。従って、反応装置が 2 段の反応槽からなる場合には、第 2 の反応槽には、第 1 の反応槽への添加溶媒よりも、平均アルキル基数のより小さいフェノール、アルキルフェノール又はこれらの混合物が供給される。

【0019】

従って、本発明によれば、後段の反応槽への添加溶媒としては、前段の反応槽への添加溶媒にもよるが、場合によっては、単一の溶媒を用いることができ、また、場合によっては、種々のアルキルフェノールを、必要に応じて、フェノールと共に混合し、所要の平均アルキル基数を有せしめて、これを添加溶媒として用いることもできる。このように、種々のアルキルフェノールを、必要に応じて、フェノールと共に混合して、所要の平均アルキル基数を有する添加溶媒とする場合には、好ましくは、ブチルフェノールとフェノールの混合物が好ましく用いられ、特に、*p*-*t*-ブチルフェノールとフェノールの混合溶媒が好ましく用いられる。

【0020】

より具体的には、例えば、反応装置が直列に配設した2段の反応槽からなる場合、第1の反応槽においては、BPの生成率が低いので、平均アルキル基数の大きい添加溶媒として、例えば、平均アルキル基数0.8～3の範囲、好ましくは、1～2の範囲の添加溶媒が用いられる。他方、第2の反応槽においては、BPの生成率が高いので、平均アルキル基数0～0.5の範囲、好ましくは、0～0.2の範囲の添加溶媒が供給される。

【0021】

従って、本発明によれば、好ましい態様として、前段の反応槽では、ブチルフェノール含有量がより多く、平均アルキル基数のより高い添加溶媒が用いられ、後段の反応槽では、フェノール含有量がより多く、平均アルキル基数のより小さい添加溶媒が用いられる。

【0022】

更に、本発明によれば、各反応槽において、添加溶媒は、原料TBPP1モル部に対して、少なくとも0.5モル部が用いられる。各反応槽において、添加溶媒の量が原料TBPP1モル部に対して、0.5モル部よりも少ないときは、目的とするBPを効率よく、且つ、収率よく得ることが困難であるからである。従って、例えば、反応装置が2段の反応槽からなるときは、第1の反応槽では、原料TBPP1モル部に対して添加溶媒が0.5～5モル部の範囲で用いられると共に、第2の反応槽では、原料TBPP1モル部に対して、添加溶媒が0.5～3モル部の範囲で用いられることが好ましい。特に、第1の反応槽では、原料TBPP1モル部に対して添加溶媒が2～3モル部の範囲で用いられると共に、第2の反応槽では、原料TBPP1モル部に対して添加溶媒が1～2モル部の範囲で用いられることが好ましい。

【0023】

本発明において、各反応槽が有するすべての溶媒、即ち、反応溶媒の総量は、特に制限はないが、各反応槽で得られた反応混合物の移送及び容積効率の観点から、通常、原料TBPPに対して、1～10モル部の範囲、好ましくは、3～5モル部の範囲である。反応溶媒とは、前述したように、その反応層が有するすべ

ての溶媒をいい、従って、例えば、反応層が第1と第2の反応層とからなる場合であれば、第1の反応層については、添加溶媒を含め、原料TB BP以外のすべての溶媒をいい、第2の反応層については、第1の反応層からの反応混合物中のすべての溶媒と添加溶媒とをいう。

【0024】

次に、本発明によれば、脱ブチル化反応の触媒として、酸触媒が用いられる。この酸触媒の具体例としては、例えば、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸、硫酸等の無機酸類、アルミニウムフェノキシド類、塩化アルミニウム、塩化鉄等のルイス酸等を挙げることができる。なかでも、p-トルエンスルホン酸が好ましく用いられる。

【0025】

このような酸触媒の使用量は、原料として、精製TB BPを用いる場合は、精製TB BPに対して、通常、0.05～5重量%の範囲であり、好ましくは、0.1～2重量%の範囲である。一方、原料として、前記粗製TB BPを用いる場合、粗製TB BPは、通常、アルカリ触媒を含有しているので、上記の場合に比べて、上記アルカリ触媒の中和に要する量を増やして用いられる。本発明においては、酸触媒は、反応系に連続的に供給するが、第1の反応槽にのみ供給してもよいし、各反応槽に分割して供給してもよい。しかし、反応操作の簡便さから、第1の反応槽にのみ供給するのが好ましい。

【0026】

TB BPの脱ブチル化の反応温度は、通常、150～250℃の範囲であり、好ましくは、180～230℃の範囲であり、最も好ましくは、200～220℃の範囲である。特に、本発明によれば、BPの生成率を高める観点から、前段から後段の反応槽に至るに従って、その反応槽の反応温度を高くすることが好ましい。また、各反応槽における反応は、常圧下で行ってもよく、また、例えば、0.001～0.05MPa（ゲージ圧）の圧力下に行ってもよい。

【0027】

本発明によれば、反応装置における反応槽の段数は、反応の制御と経済性の点から、通常、2～5段の範囲が好ましい。また、このような多段の反応槽におけ

る滞留時間は、全段での総滞留時間として、5～25時間、好ましくは、10～20時間程度であり、各段の反応槽での滞留時間は、各反応槽での反応温度と転化率の選び方にもよるが、通常、後段の滞留時間を短く設定するのが、収率と品質上好ましい。

【0028】

図1は、直列に配設した第1の反応槽1と第2の反応槽2とからなり、本発明において好ましく用いることができる連続反応装置の一例である。この反応装置によれば、前述したように、第1の反応槽1に原料TBBP溶液と酸触媒と、必要に応じて、新たな添加溶媒が連続的に供給され、この第1の反応槽1において得られた反応混合物は、連続して第2の反応槽2に送られる。ここに、本発明によれば、第1の反応槽1における添加溶媒よりも平均アルキル基数のより小さい添加溶媒が第2の反応槽2に連続して供給される。かくして、第2の反応槽2から目的とするBPを含む反応生成物が連続して得られる。各反応槽において、原料から離脱したイソブチレンは、反応槽の塔頂から反応系外に放出される。

【0029】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0030】

実施例1

攪拌機、温度計及び圧力計を備えた1L容量のガラス製オートクレーブ2基を直列に接続して、図1に示すような連続装置を組み立てた。この第1の反応槽に温度210℃及び圧力0.05MPa（ゲージ圧）の条件下にTBBP65重量%、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール15重量%、*o*-*t*-ブチルフェノール4重量%及び2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール14重量%からなる粗製TBBP溶液を60g/時間、*p*-トルエンスルホン酸（触媒）を0.36g/時間及び*p*-*t*-ブチルフェノールを21g/時間の割合でそれぞれ供給した。ここに、上記粗製TBBP溶液に含まれる溶媒である*o*-*t*-ブチルフェノールと2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールと2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール

ルは、p-tert-ブチルフェノールと共に第1の反応槽への添加溶媒であり、従って、第1の反応槽における添加溶媒の平均アルキル基数は1.5であった。

【0031】

同時に、第2の反応槽に温度220℃及び圧力0.05MPa（ゲージ圧）の条件下に添加溶媒としてフェノール（平均アルキル基数は0）を15g／時間の割合で供給した。従って、第2の反応槽への添加溶媒の平均アルキル基数は0であった。

【0032】

滞留時間は、第1の反応槽及び第2の反応槽それぞれにおいて8時間であり、総滞留時間は16時間であった。各反応槽における反応混合物の組成が安定した後、第1の反応槽及び第2の反応槽から流出した反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、第1の反応槽から流出した反応混合物中のBPの生成率は65モル％であり、第2の反応槽から流出した反応混合物中のBPの生成率は95モル％であった。また、反応中の各反応槽からの反応混合物の移動は円滑であった。ここに、BPの生成率は、（生成したBPのモル数／用いたTBPPのモル数）×100（％）で定義される（以下、同じ）。

【0033】

実施例2

第2の反応槽にフェノールを13g／時間、p-tert-ブチルフェノールを2g／時間で、それぞれ添加溶媒として供給した以外は、実施例1と同様にして、連続反応を行った。従って、第1の反応槽における添加溶媒の平均アルキル基数は、実施例1と同じく、1.5であり、第2の反応槽への添加溶媒の平均アルキル基数は0.1であった。

【0034】

各反応槽における反応混合物の組成が安定した後、第1の反応槽及び第2の反応槽から流出した反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、第1の反応槽から流出した反応混合物中のBPの生成率は65モル％であり、第2反応槽から流出した反応混合物中のBPの生成率は92モル％であった。また、反応中の各反応槽からの反応混合物の移動は円滑であった。

【0035】

実施例 3

第1の反応槽の反応温度を215℃とし、第1の反応槽にp-tertブチルフェノールを18g/時間、フェノールを3g/時間で、それぞれ添加溶媒として供給した以外は、実施例1と同様にして連続反応を行った。従って、第1の反応槽における添加溶媒の平均アルキル基数は1.3であり、第2の反応槽への添加溶媒の平均アルキル基数は0であった。

【0036】

各反応槽における反応混合物の組成が安定した後、第1の反応槽及び第2の反応槽から流出した反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、第1の反応槽から流出した反応混合物中のBPの生成率は68モル%であり、第2反応槽から流出した反応混合物中のBPの生成率は94モル%であった。また、反応中の各反応槽からの反応混合物の移動は円滑であった。

【0037】

実施例 4

実施例1において、粗製TBPP溶液に代えて、精製TBPPのp-tertブチルフェノール35重量%溶液60g/時間、p-トルエンスルホン酸0.36g/gに代えて、p-トルエンスルホン酸0.06g/g、p-tertブチルフェノール21g/時間に代えて、p-tertブチルフェノール14g/時間の割合で、それぞれ第1の反応槽に供給した以外は、実施例1と同様にして、連続反応を行った。従って、第1の反応槽における添加溶媒の平均アルキル基数は1であり、第2の反応槽への添加溶媒の平均アルキル基数は0であった。

【0038】

各反応槽における反応混合物の組成が安定した後、第1の反応槽及び第2の反応槽から流出した反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、第1の反応槽から流出した反応混合物中のBPの生成率は64モル%であり、第2反応槽から流出した反応混合物中のBPの生成率は94モル%であった。また、反応中の各反応槽からの反応混合物の移動は円滑であった。

【0039】

比較例 1

第 1 の反応槽の反応温度を 205℃とし、第 1 の反応槽にフェノールを 21 g /時間の割合で添加溶媒として供給すると共に、第 2 反応槽に p-tert-ブチルフェノールを 15 g /時間の割合で添加溶媒として供給した以外は、実施例 1 と同様にして連続反応を行った。従って、第 1 の反応槽における添加溶媒の平均アルキル基数は 0.6 であり、第 2 の反応槽への添加溶媒の平均アルキル基数は 1.0 であった。

【0040】

各反応槽における反応混合物の組成が安定した後、第 1 の反応槽及び第 2 の反応槽から流出した反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、第 1 の反応槽から流出した反応混合物中の BP の生成率は 72 モル%であり、第 2 反応槽から流出した反応混合物中の BP の生成率は 83 モル%であった。また、反応中の各反応槽からの反応混合物の移動は円滑であった。

【0041】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、直列に配設した 2 段以上の多段の反応槽を用いると共に、各反応層にフェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノールから選ばれる少なくとも 1 種を添加溶媒として各反応層に供給しつつ、TBBP を反応溶媒中、酸触媒の存在下に脱ブチル化反応を連続的行って、BP を製造する方法において、後段の反応槽への添加溶媒の平均アルキル基数を前段の反応槽への添加溶媒の平均アルキル基数よりも小さくすることによって、比較的穏和な反応条件下に目的とする BP を効率、収率共によく得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明において好ましく用いることができる連続反応装置の一例を示す。

【符号の説明】

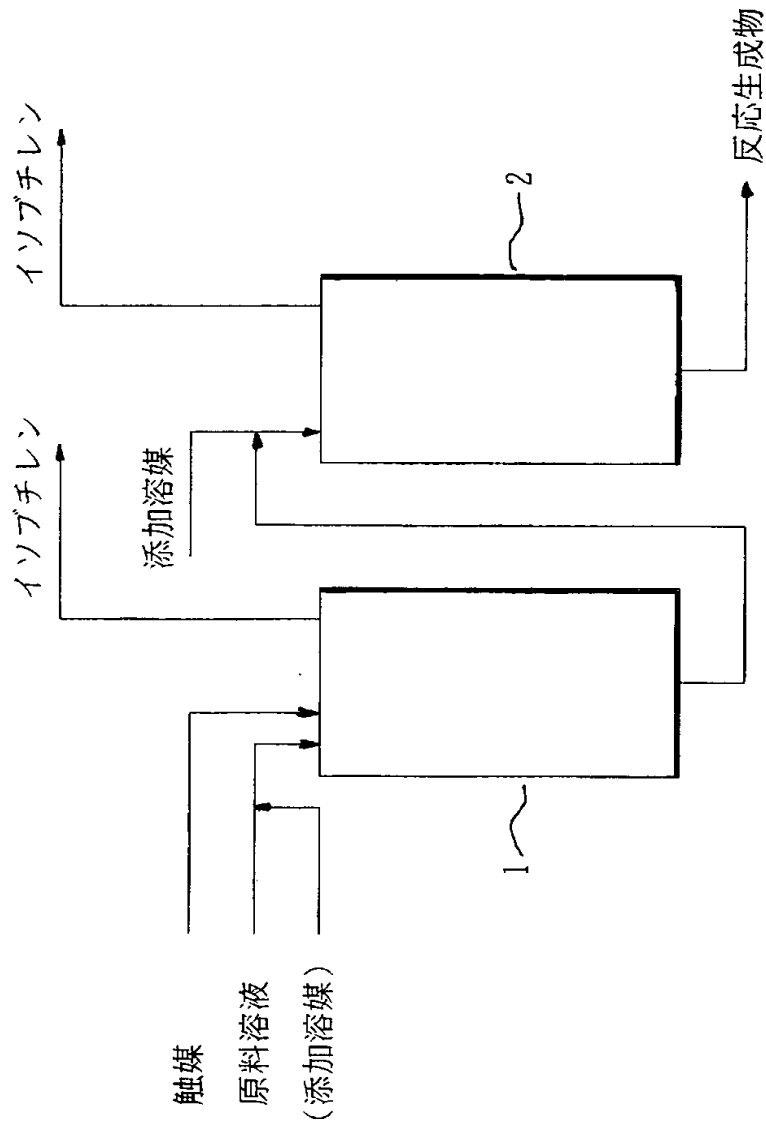
1…第 1 の反応槽

2…第 2 の反応槽

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 直列に配設した多段の反応槽を用いて、TBBPの連続脱ブチル化反応を行って、高品質の4, 4'-ビフェノールを収率よく連続的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 本発明によれば、直列に配設した2段以上の多段の反応槽を用いると共に、フェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノール（但し、これらのモノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノールからなるアルキルフェノールにおけるアルキル基の炭素原子数はそれぞれ独立に1～4の範囲である。）から選ばれる少なくとも1種を、原料である3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ビフェノール1モル部に対して、少なくとも0.5モル部を、各反応槽に添加溶媒として供給しつつ、3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ビフェノールを反応溶媒中、酸触媒の存在下に脱ブチル化反応を連続的に行って、4, 4'-ビフェノールを製造する方法において、後段の反応槽への添加溶媒が前段の反応槽への添加溶媒よりも平均アルキル基数のより小さいものであることを特徴とする4, 4'-ビフェノールの製造方法が提供される。このような方法によれば、比較的穏和な反応条件下に3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ビフェノールを収率よく得ることができる。

【選択図】 図1

)
特願 2 0 0 3 - 0 1 5 2 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 4 3 2 7 2]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 2 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番 1 号

氏 名

本州化学工業株式会社